

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-340786

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願平9-150565

(22) 出願日

平成9年(1997)6月9日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

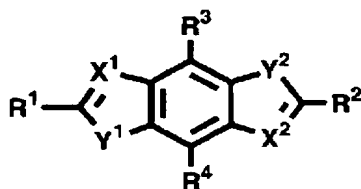
(57) 【要約】

【課題】 高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕もしくは下記一般式〔2〕からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子。

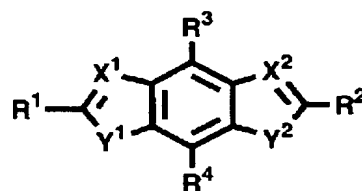
一般式〔1〕

【化1】



一般式〔2〕

【化2】



〔式中、X¹ および X² は N または CH を表し、Y¹ および Y² はそれぞれ独立に S、O、N-Z (Z は、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基を表す。) を表す。R¹ から R⁴ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表す。〕

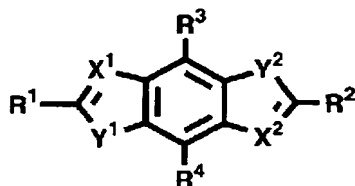
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕もしくは下記一般式

〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

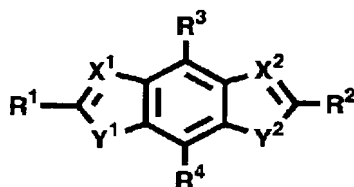
一般式〔1〕

【化1】



一般式〔2〕

【化2】



〔式中、X¹ およびX² はそれぞれ独立にNまたはCHを表し、Y¹ およびY² はそれぞれ独立にS、O、N-Z（Zは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。）を表す。R¹ ～R⁴ はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基を表す。〕

【請求項2】R¹ およびR² がそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。

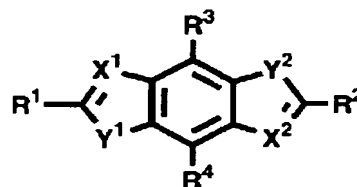
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕もしくは下記一般式〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

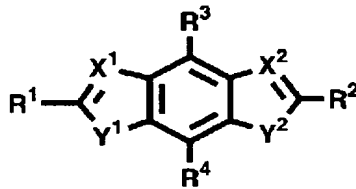
一般式〔1〕

【化3】



一般式〔2〕

【化4】



〔式中、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立にNまたはCHを表し、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立にS、O、N-Z（Zは、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。）を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基を表す。〕

【0005】更に本発明は、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0006】更に本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0007】更に本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0008】

【発明の実施の形態】

【0009】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の X^1 および X^2 はそれぞれ独立にNまたはCHを表し、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立にS、O、N-Zを表す。ここでZは、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル

基、トリクロロメチル基等があり、シクロアルキルの具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等があり、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等があり、置換もしくは未置換の複素環基としては、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラズリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、モルフォリン基等の複素環基等がある。

【0010】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の $R^1 \sim R^4$ のハロゲン原子の具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等があり、シクロアルキルの具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等がある。

【0011】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の $R^1 \sim R^4$ のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等があり、アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。

【0012】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の $R^1 \sim R^4$ のアルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等があり、アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3

ーフルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等がある。

【0013】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の $R^1 \sim R^4$ のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等があり、複素環基としては、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラズリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、モルフォリン基等がある。

【0014】本発明における一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の $R^1 \sim R^4$ のアミノ基の具体例としては、アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等があり、アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-フェノキシフェニル)アミノ基、ビス(4-ビフェニル)アミノ基、ビス〔4-(4-トリル)フェニル〕アミノ基、ビス(3-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス〔4-(α, α' -ジメチルベンジル)フェニル〕アミノ基等がある。

【0015】本発明における A^1 のアリール基、複素環基、およびZのアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、および $R^1 \sim R^4$ で示されるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基に置換してもよい基の代表例としては以下に示す置換基がある。

【0016】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素。アルキル基としては、メチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等があり、シクロアルキルとしては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、1,3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2,4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基等がある。

【0017】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロボキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロボキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等があり、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。

【0018】アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等があり、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等がある。

【0019】アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等があり、複素環基としては、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラズリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、モルフォリン基等がある。

【0020】アミノ基としては、アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等があり、アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミ

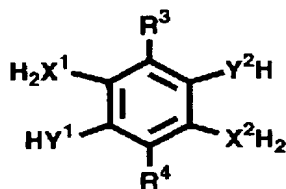
ノ基ジベンジルアミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-フェノキシフェニル)アミノ基、ビス(4-ビフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-トリル)フェニル]アミノ基、ビス(3-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。

【0021】本発明において、一般式[1]及び[2]で表される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。

【0022】下記一般式[3]または一般式[4]で表される化合物を一般式[5]及び一般式[6]で表されるアルデヒド化合物と、N, N'-ジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシド中で加熱することにより一般式[1]または一般式[2]で表される化合物を得ることが出来る。

【0023】一般式[3]、[4]

【化5】



一般式[5]

$R^1 \text{ CHO}$

一般式[6]

$R^2 \text{ CHO}$

[式中、 A^1 、 X^1 、 X^2 、 Y^1 、 Y^2 、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同じである。]

【0024】また、一般式[1]及び[2]で表される化合物は、下記一般式[7]および下記一般式[8]で表されるカルボン酸化合物と一般式[3]または一般式[4]で表される化合物とをポリリン酸中で加熱することによっても得ることが出来る。

【0025】一般式[7]

$R^1 \text{ COOH}$

一般式[8]

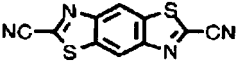
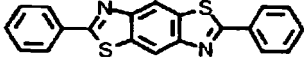
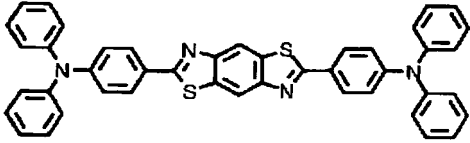
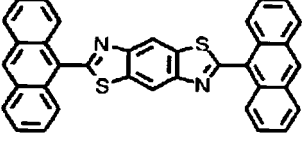
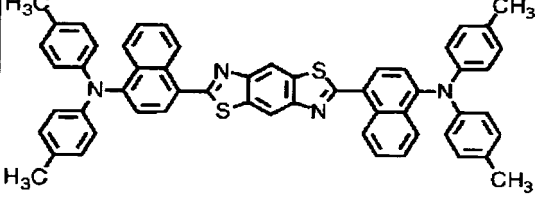
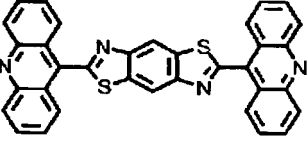
$R^2 \text{ COOH}$

[式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じである。]

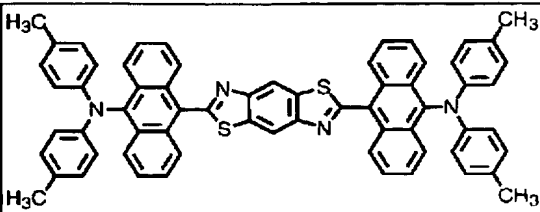
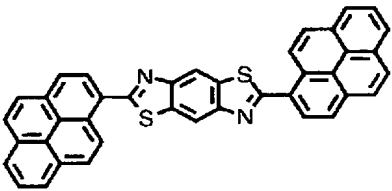
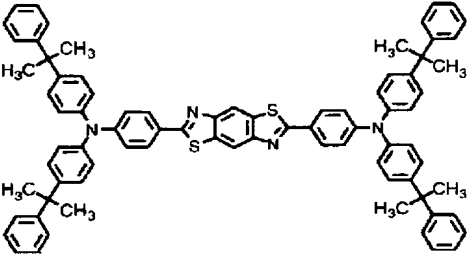
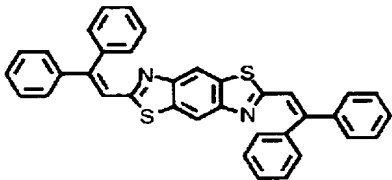
【0026】以下に、本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0027】

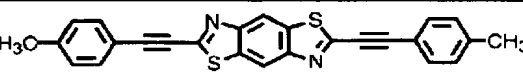
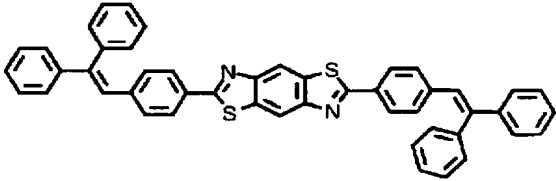
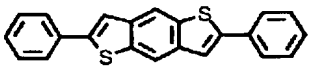
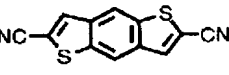
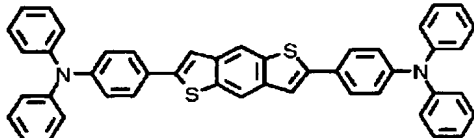
【表1】

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	

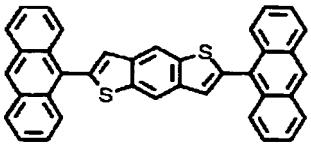
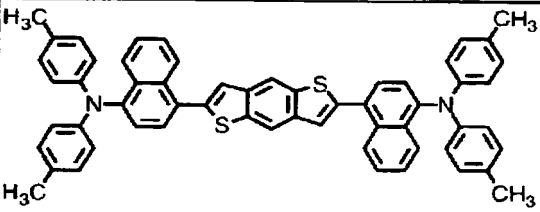
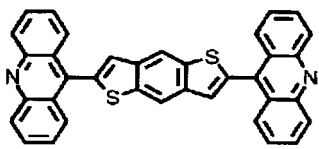
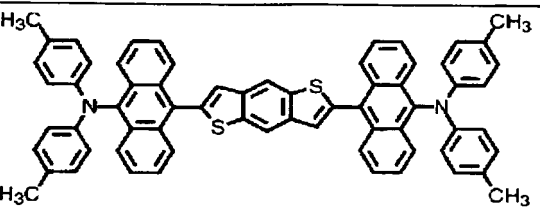
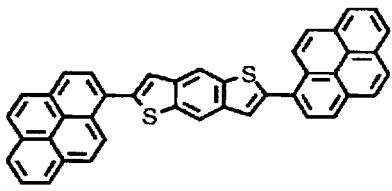
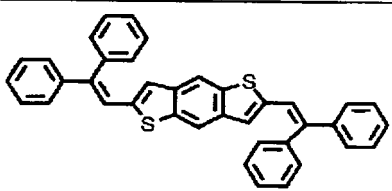
【0028】

(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

【0029】

(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

【0030】

(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	

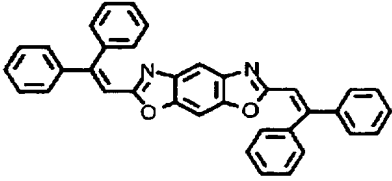
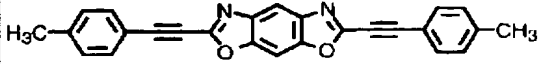
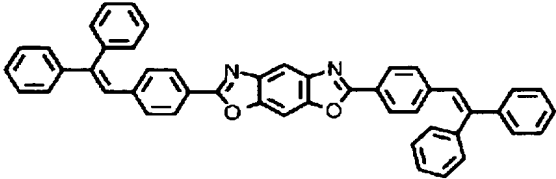
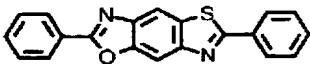
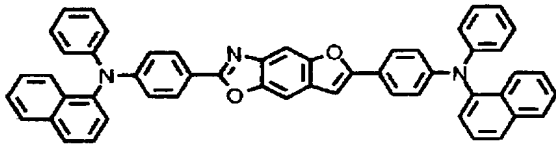
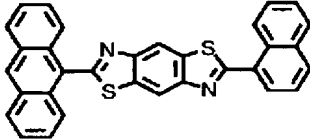
【0031】

(2 2)	
(2 3)	
(2 4)	
(2 5)	
(2 6)	
(2 7)	

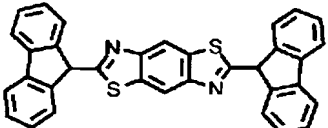
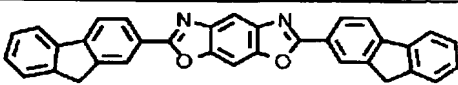
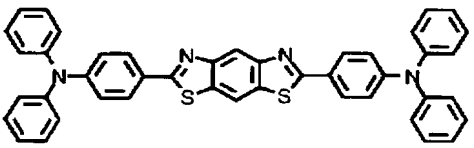
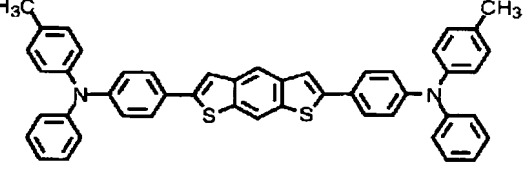
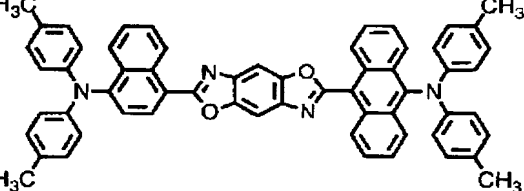
【0032】

(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

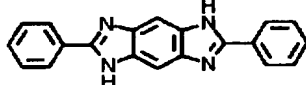
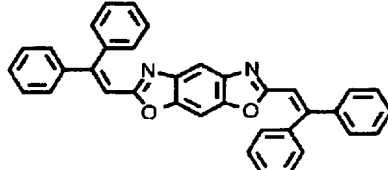
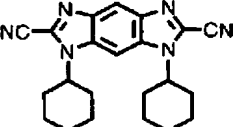
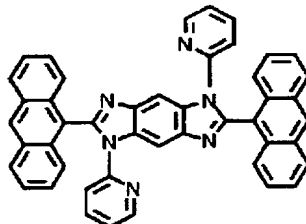
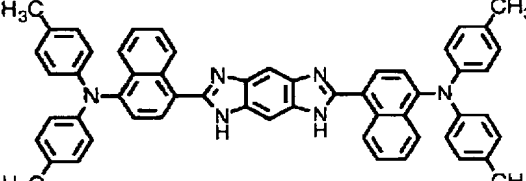
【0033】

(3 3)	
(3 4)	
(3 5)	
(3 6)	
(3 7)	
(3 8)	

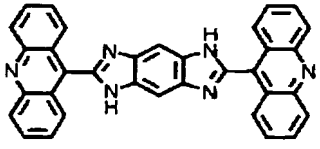
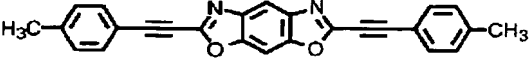
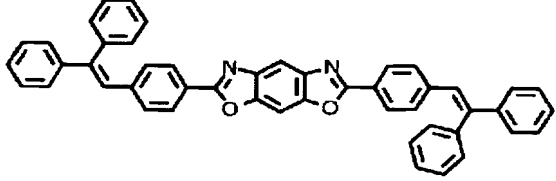
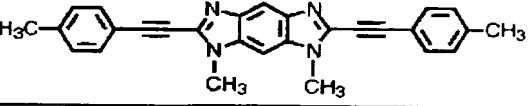
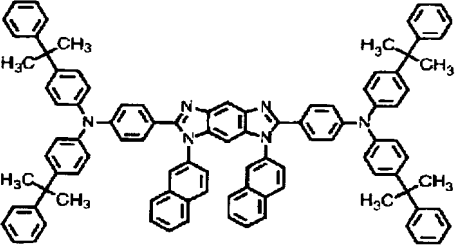
【 0 0 3 4 】

(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	

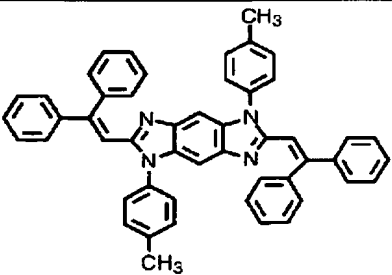
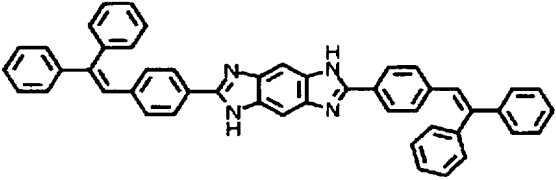
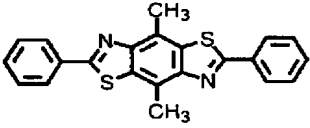
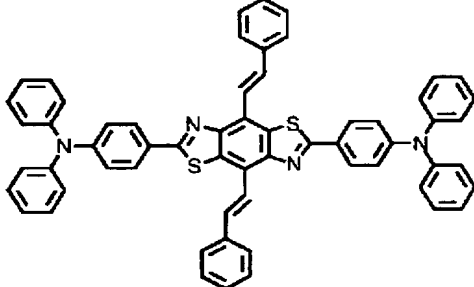
【0035】

(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

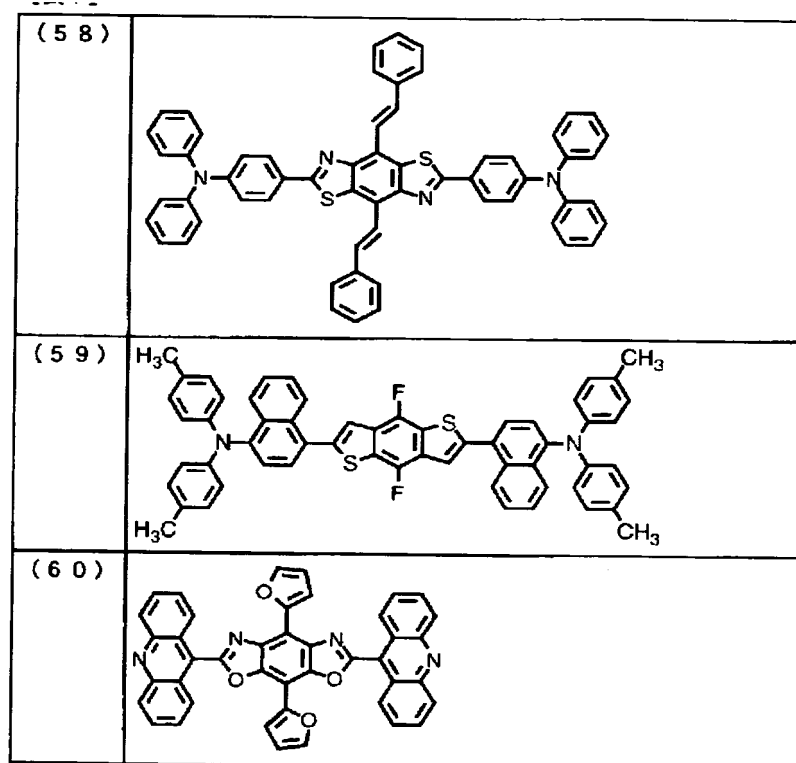
【0036】

(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	

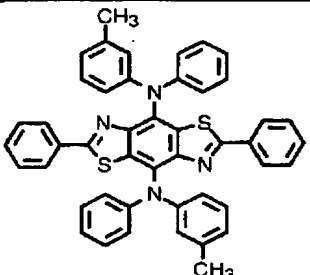
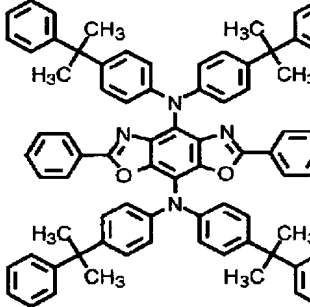
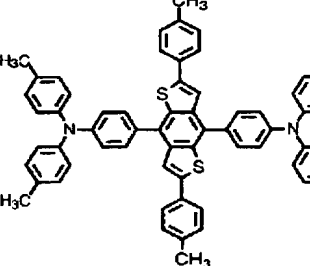
【0037】

(54)	
(55)	
(56)	
(57)	

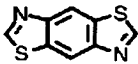
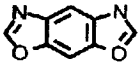
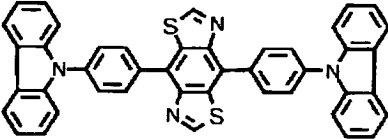
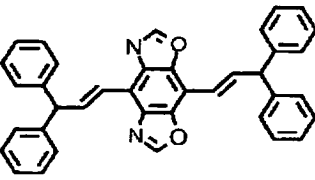
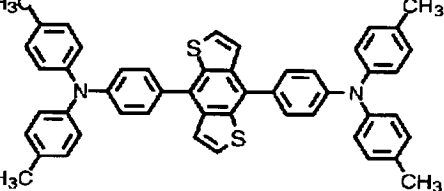
【0038】



【0039】

(61)	
(62)	
(63)	

【0040】

(64)	
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	

【0041】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の一般式[1]及び一般式[2]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]及び一般式[2]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。また、一般式[1]及び一般式[2]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することができるので、有機EL素子の正孔注入層もしくは電子注入層に使用することも可能である。

【0042】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0043】有機EL素子は、多層構成にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を

二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0044】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0045】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を

確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0046】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10 μ mの範囲が好適であるが、10nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0047】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0048】一般式[1]もしくは一般式[2]と共にドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能となる。一般式[1]もしくは一般式[2]と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンズキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0049】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注

入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0050】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0051】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0053】化合物(3)の合成方法

フラスコ中に2,5-ジアミノ-1,3-ベンゼンチオール2塩酸塩6.0g、ジフェニルアミノベンズアルデヒド14gとジメチルスルホキシド100mlを入れて、140℃で6時間かくはんした。冷却後、水に注ぎ、生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった後、昇華精製した。NMR、FD-MS、IRによって化合物の生成を確認した。化合物(3)のIRスペクトル図を図1に示す。

【0054】化合物(4)の合成方法

フラスコ中に2,5-ジアミノ-1,3-ベンゼンチオール2塩酸塩4.0g、アントラアルデヒド8.4gとジメチルスルホキシド70mlを入れて、140℃で6時間かくはんした。冷却後、水に注ぎ、生じた沈殿をろ

過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった後、昇華精製した。NMR、FD-MS、IRによって化合物の生成を確認した。

【0055】化合物(26)の合成方法

フラスコ中に4, 6-ジアミノレソルシン2塩酸塩3.0g、アントラルデヒド12gとポリリン酸70mlを入れて、150℃で18時間かくはんした。冷却後、水に注ぎ、生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった後、昇華精製した。NMR、FD-MS、IRによって化合物の生成を確認した。

【0056】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、トリス

(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度110cd/m²、最大発光輝度25000cd/m²、5Vの時の発光効率4.5lm/Wの発光が得られた。次に3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が10000時間以上保持された。

【0057】実施例2~68

発光層に、化合物(1)に換え、表2で示した化合物を使用する以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は表2に示す発光特性を示した。

【0058】

【表2】

【表2】

実施例	化合物	5V発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
2	(1)	180	13000	4.4
3	(2)	140	29000	4.5
4	(4)	120	25000	4.7
5	(5)	130	28000	4.4
6	(6)	160	27000	4.0
7	(7)	110	26000	4.1
8	(8)	140	23000	3.9
9	(9)	180	33000	4.4
10	(10)	140	29000	4.3
11	(11)	120	35000	3.8
12	(12)	300	38000	4.4
13	(13)	110	37000	4.0
14	(14)	190	36000	4.1
15	(15)	150	33000	3.8
16	(16)	160	27000	4.3
17	(17)	110	27000	4.4
18	(18)	190	26000	4.5
19	(19)	120	23000	4.3
20	(20)	180	33000	4.5
21	(21)	140	32000	4.6

【0059】

【表2】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
22	(22)	150	18000	4.2
23	(23)	130	27000	4.8
24	(24)	180	29000	4.5
25	(25)	120	30000	4.3
26	(26)	160	29000	4.2
27	(27)	160	27000	4.5
28	(28)	140	26000	4.9
29	(29)	130	33000	4.8
30	(30)	170	30000	4.2
31	(31)	180	34000	3.9
32	(32)	170	35000	4.3
33	(33)	110	34000	4.2
34	(34)	170	37000	4.5
35	(35)	200	34000	3.9
36	(36)	190	29000	4.6
37	(37)	130	26000	4.8
38	(38)	170	28000	4.7
39	(39)	140	28000	4.4
40	(40)	180	32000	4.3
41	(41)	160	34000	4.2

【0060】

【表2】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
42	(42)	150	18000	4.2
43	(43)	130	33000	4.8
44	(44)	180	29000	4.5
45	(45)	120	29000	4.3
46	(46)	160	34000	4.2
47	(47)	160	29000	4.5
48	(48)	130	27000	4.4
49	(49)	160	26000	4.0
50	(50)	110	26000	4.1
51	(51)	140	23000	3.9
52	(52)	180	33000	4.4
53	(53)	140	29000	4.3
54	(54)	150	29000	4.2
55	(55)	130	34000	4.5
56	(56)	180	29000	4.4
57	(57)	120	26000	4.0
58	(58)	160	28000	4.1
59	(59)	160	28000	4.4
60	(60)	180	32000	4.3
61	(61)	160	34000	4.2
62	(62)	180	32000	4.3
63	(63)	160	34000	4.2

【0061】

【表2】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
64	(64)	80	8000	1.9
65	(65)	70	7000	1.7
66	(66)	180	33000	4.3
67	(67)	170	38000	4.6
68	(68)	140	25000	4.2

【0062】実施例69

洗浄したITO電極付きガラス板上に化合物(24)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $60\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $1400\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.4\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が5000時間以上保持された。

【0063】実施例70

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(32)を蒸着し膜厚80nmの正孔注入層を作成し、次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $90\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $8500\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.9\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続

して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0064】実施例71

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を作製し、次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。化合物(6)を蒸着し膜厚60nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度100cd/m²、最大発光輝度13000cd/m²、5Vの時の発光効率2.1lm/Wの発光が得られた。次に3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0065】実施例72

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、N,N'-(4-メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミンと化合物(4)とを100:1の重量比で蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着し、膜厚10nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr

rの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度350cd/m²、最大発光輝度54000cd/m²、5Vの時の発光効率4.0lm/Wの発光が得られた。次に3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が10000時間以上保持された。

【0066】実施例73

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、化合物(3)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラト)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度260(cd/m²)、最大発光輝度34000(cd/m²)、発光効率5.0(lm/W)の発光特性が得られた。

【0067】実施例74~83

発光層に、化合物(3)に換え、表4で示した化合物を使用する以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は表3に示す発光特性を示した。

【0068】

【表3】

実施例	化合物	5V発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
74	(5)	160	26000	4.0
75	(9)	110	26000	4.1
76	(15)	140	23000	3.9
77	(24)	180	33000	4.4
78	(30)	140	29000	4.3
79	(39)	150	29000	4.2
80	(48)	130	34000	4.5
81	(51)	180	29000	4.4
82	(55)	120	26000	4.0
83	(61)	160	28000	4.1

【0069】実施例84

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(14)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、TPD、ポリカーボネート樹脂(PC-A)を3:2:3:8の重量比でテトラヒドロフランに溶解さ

せ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成し有機EL素子を得た。この素子は直流電圧5Vで発光輝度12cd/m²、最大発光輝度3100cd/m²、5Vの時の

発光効率0.51 m/Wの発光が得られた。次に3 mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0070】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方

法を限定するものではない。

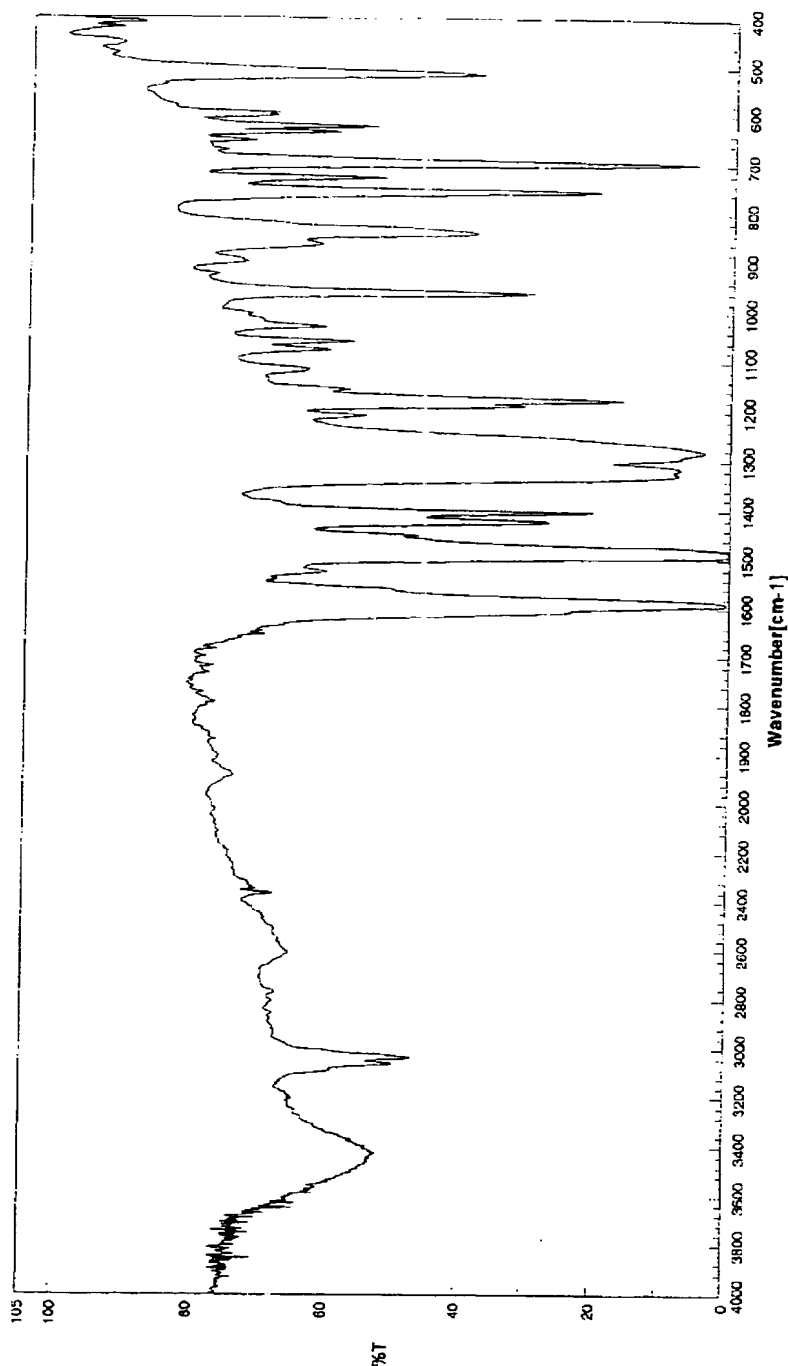
【0071】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(3)の赤外線吸収スペクトル図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 但
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)